

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-295922
(43) Date of publication of application : 29.10.1999

(51) Int.CI. G03G 9/08
G03G 9/09
G03G 9/087

(21) Application number : 10-104784 (71) Applicant : MINOLTA CO LTD
(22) Date of filing : 15.04.1998 (72) Inventor : NAKAMURA MINORU
KUROSE KATSUNOBU
YASUNO MASAHIRO
TSUTSUI CHIKARA
FUKUDA HIROYUKI

(54) NON-MAGNETIC TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain a stable high picture quality capable of keeping fluidity and charging property and hardly generating a picture noise over a long period of time by constituting the toner with materials having a specified surface property and a specified ratio of (bulk density at the time of compression)/(true density) and an adhesion stress of a specified range.

SOLUTION: The surface property satisfies the formula; $D/d_{50} \geq 0.40$, where $D=6/(\rho \cdot S)$, and (the bulk density at the time of 1 kg/cm² compression)/(the true density (ρ)) $\times 100 \geq 45$; and the adhesion stress at the time of 1 kg/cm² compression satisfies ≤ 6 g/cm². In the formula, D is a converted particle size (μm) from a BET specific surface area assuming that a shape of the toner is a sphere. The d_{50} is a 50% equivalent particle size (μm) of a relative weight distribution by particle size; the ρ is the true density (g/cm³); the S is the BET specific surface area (m²/g) respectively. A binder resin, a coloring agent and the other desired additives are mixed, kneaded, pulverized and classified by a conventional method to obtain particles having a desired particle size and the particles are subjected to an instantaneous heat treatment. The particle size is 4-10 μm , preferably 5-9 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-295922

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/08
9/09
9/087

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08
3 6 1
3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-104784
(22) 出願日 平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 000006079
ミノルタ株式会社
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル
(72) 発明者 中村 稔
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72) 発明者 黒瀬 克宣
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 青山 葦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用非磁性トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は粒子表面が無細孔平滑性に優れた均一な表面性状を有するトナーを提供することを目的とす

D/d₅₀ ≥ 0.40 但し
(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比
表面積からの換算粒径(μm)；d₅₀は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm)；ρは真密度(g/cm³)；SはBET比表面積(m²/g)をそれぞれ表

る。

【解決手段】 本発明は、表面性状が以下の条件式

[I] :

D = 6 / (ρ · S) [I]
す。) ; (1Kg/cm²圧縮時のかさ密度/真密度
(ρ) × 100 ≥ 45; および 1Kg/cm²圧縮時
の付着応力が 6 g/cm²以下を満たすことを特徴とするトナーに関する。

1

【特許請求の範囲】

$$D/d_{50} \geq 0.40 \text{ 但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径 (μm) ; d_{50} は粒径別相対重量分布の50%相対粒径 (μm) ; ρ は真密度 (g/cm^3) ; SはBET比表面積 (m^2/g) をそれぞれ表す。) ; $(1\text{Kg}/\text{cm}^2 \text{ 壓縮時のかさ密度}/\text{真密度}(\rho)) \times 100 \geq 45$; および $1\text{Kg}/\text{cm}^2 \text{ 壓縮時の付着応力} \geq 6\text{ g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする非磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用現像剤(トナー)に関する。

【0002】

【従来の技術】一成分現像は、現像スリーブとトナー規制ブレードとの圧接間隙を通過しスリーブ上に形成された荷電トナーの薄層が感光体上に形成された静電荷像を現像する方式であり、このようなトナーの荷電および現像スリーブ上へのトナー薄層の形成はいずれもトナー規制ブレードの圧接部においてなされるため、トナーに対し大きなストレスがかかる。このストレスによって後処理剤の埋没やトナーが割れることによる小径成分の発生などによって流動性が悪化し、トナー薄層形成能力が低下して薄層ムラが生じたり、スリーブ、トナー規制ブレード表面にトナーが融着することによる均一な薄層形成が達成できず、画像上の縦スジノイズが発生するという課題があった。

【0003】一方、近年、(カラー)複写機及び(カラー)プリンタの高精細化、高画質化が求められており、トナーの小径化が求められている。また同時に高速化とともに、消費電力の低減による低温定着性が求められており、より低軟化点のトナーが要求されており、上記トナーの後処理の埋没やトナーの割れに対して厳しい状況にある。

【0004】このような問題を解決するため、近年トナー形状を球形化する技術が開発されている。トナーを球形化することによって上記ストレスによるトナーの解碎が軽減され小径成分の発生が抑制されるとともに、小径化による流動性低下の抑制が可能となる。

【0005】具体的には懸濁重合や乳化重合法などによって湿式で球形トナーを製造する方法(特開平1-257857号公報)や粉碎トナーを熱処理することによって球形化する技術(特公平4-27897号公報)(特開平6-317928号公報)が提案されている。

【0006】昨今、複写機、プリンタにおいて、従来以上に初期から耐久時にわたって高画質化が要求されている。また、高速化、高耐久性が要求されてきており、トナー坦持体等での固着等、画像ノイズに繋がるトナー

* * 【請求項1】 表面性状が以下の条件式 [I] :

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [I]$$

※トナーの耐ストレス性を向上する必要がある。さらに、近年フルカラートナー、低温定着トナーに要求される低温定着樹脂を使用した場合、トナーにとってこれら要求特性はより厳しくなり、耐久時において後処理剤の埋没が加速されたり、トナーの一部が割れ、トナー小径成分が発生し、トナーの流動特性が低下する。また、トナーの帶電特性が低下し、低帶電量並びに逆帶電量成分が増加するという問題があった。この結果、トナー坦持体表面およびトナー規制部材表面にトナー成分が融着し、トナーの薄層形成が均一に形成されなくなるという課題があった。このトナー融着の発生は、小径成分並びに逆帶電成分の増加により加速的に悪化する。本発明で解決しようとしている課題は、フルカラートナー並びに低温定着トナーで使用されている低温軟化点の樹脂系を使用したトナーにおいても、耐ストレス性に優れ、流動特性ならびに帶電特性等、トナーに対する要求特性に対して長期に渡って安定した性能を保持しうるものである。すなわち、トナー表面の後処理剤の埋没スピードを抑制し、また、トナーの割れ等の発生を抑制することにより、長期に渡ってトナー表面特性を安定的に保持し、必要な流動特性、帶電特性を確保するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明においては、トナーの表面状態の平滑性を向上させると共に表面性状の均一性を高めることにより、安定した流動特性が確保され、トナー薄層形成時におけるトナー搬送量の均一性(トナー坦持体上の各領域での均一性)並びに均一充填

30 状態が達成される。さらに、トナー1つ1つの粒子性状のばらつきを押さえ、1個の粒子表面の均質性を向上させることにより、トナーの表面電荷密度が均一となり、帶電性にばらつきが少なくなる。このことにより帶電量の比較的高い小径成分が先に、トナー坦持体に供給され、かつ、消費していく現象が押さえられ、初期から耐久にわたって消費されるトナー粒径の変化が押さえられる。(トナーの粒径選別が低減される。)また、トナー圧縮時のかさ密度/真密度の関係を該クレームに規定する領域に制御することにより、薄層の充填状態の均一性が向上し、トナー坦持体上のトナー薄層をトナー規制部材で規制する際の各トナー粒子に与える押圧を均一化することが可能となる。このことにより、トナー各粒子に対する荷電付与条件が均一となり、その結果、トナーの表面電荷密度が均一となる。また、トナーに与える押圧が均一となることにより、押圧が局在化することなく、一部のトナー粒子に対し過度のストレスがかかるのを抑制できる為、トナー粒子表面の後処理剤の埋没程度を低減し、かつ、トナーの割れが抑制できる為、長期に渡って必要な流動性、帶電性を保持できるものである。このことにより、長期に渡って画像ノイズが発生するこ

となく、安定した高画質を達成するものである。

【0008】

$$D/d_{50} \geq 0.40 \text{ 但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm) ; d_{50} は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm) ; ρ は真密度(g/cm^3) ; SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。) ; ($1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時のかさ密度/真密度(ρ)) $\times 100 \geq 45$; および $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 圧縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下を満たすことを特徴とする非磁性トナーに関する。

【0009】

【作用】トナー形状を球状化し、表面平滑性を高め、後処理の付着状態を均一化することにより、トナー層を圧縮した際の充填状態の均一化が促進され、外部からの押圧に対してトナー粒子の一部に局部的な過度の力がかかる※

$$D/d_{50} \geq 0.40 \text{ 但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm) ; d_{50} は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm) ; ρ は真密度(g/cm^3) ; SはBET比表面積(m^2/g)をそれぞれ表す。) を有することにより表面平滑性は非常に高く細孔やわれが少なくなる。そのような性状を得るためにには、バインダー樹脂、着色剤、その他所望の添加剤を、従来の方法で混合、混練、粉碎、分級し、所望の粒径を有する粒子を得、本発明においては、以上のようにして得られた粒子を瞬間加熱処理することが有効である。

【0011】粒径としては $4\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 9\mu\text{m}$ である。この段階で得られる粒子は瞬間加熱処理された後でも、その粒径分布はほとんど変わらない。

【0012】分級工程は、本発明での瞬間加熱処理を施した後、行っても良い。この際、粉碎工程で使用する粉碎装置として被粉碎粒子を球形化できる粉碎装置を用いることにより、この後で処理する瞬間的熱処理の制御が行いやすくなる為好ましい。このような装置として、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)、クリップトロンシステム(川崎重工業社製)等を挙げることができる。また、分級工程で使用する分級装置として被処理粒子を球形化できる分級装置を用いることにより、円形度等の制御が容易になる。このような分級装置としてティーブレックス型分級機(ホソカワミクロン社製)等を挙げることができる。

【0013】また、本発明で示してなる瞬間加熱処理と組み合わせて各種現像剤の表面改質装置における各種処理と組み合わせても良い。これら表面改質装置としては、ハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、クリプトロンコスモスシステム(川崎重工業社製)、イノマイザーシステム(ホソカワミクロン社製)等の高速気流中衝撃法を応用した表面改質装置、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカ★50

* 【課題を解決するための手段】本発明は、表面性状が以下の条件式【I】:

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [I]$$

※ることなく、各トナー粒子に均一に押圧が配分される。この為、トナー薄層規制部においてトナー各粒子に対して均一帶電されるとともに、トナー薄層規制部並びに現像領域でのトナーが受けるストレスを緩和させ、トナーの割れにより生じる小粒径成分の発生を抑制する。トナー表面の後処理剤の埋没スピードを抑制し、また、トナーの割れ等の発生を抑制することにより、長期に渡ってトナー表面特性を安定的に保持し、必要な流動特性、帶電特性を確保できる。このことにより、長期に渡って画像ノイズが発生することなく、安定した高画質を達成できるものである。

【0010】本発明のトナー粒子は、表面性状が以下の条件式【I】:

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [I]$$

★ノミル(岡田精工社製)等の乾式メカノケミカル法を応用した表面改質装置、ディスパーコート(日清エンジニアリング社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)の湿式コーティング法を応用した表面改質装置を適宜、組み合わせて使用できる。

【0014】本発明により、瞬間的加熱処理を施すことにより、混練・粉碎法で得られたトナー粒子の形状を球状でかつ均一な形状に制御し、さらには、トナーの表面に有する細孔を低減し、平滑性を上げることができる。このことにより帶電の均一性ならびに画像性能に優れ、また、現像剤中の特定の粒径・形状、また、特定の帶電量を有するトナーから先に消費されるといった選択現像が発生せず、長期にわって安定した画像性能を達成するトナーを提供できる。

【0015】従来、熱による表面改質を行う例は知られているが、熱風流が循環している中に現像剤を供給してなるものが多い。これでは、現像剤同士が凝集しやすく、処理した後の形状もバラツキが大きくなる。また、熱風気流中に現像剤粒子を分散供給させることにより、現像剤粒子の表面を溶融させ、瞬時に現像剤粒子を球状化処理する方法が知られている。さらに、現像剤粒子の熱風中での分散状態を向上させる目的で予め、疎水性シリカ等表面処理しておくことも知られている。しかしながら、これらの方法を持ってしても、現像剤特性を飛躍的に向上させるべく、球形度とその均一性を達成できなかった。

【0016】本発明において使用する瞬間的加熱処理は、熱風中にトナー粒子を圧縮空気により分散噴霧することにより、現像剤が熱により表面改質され、従来の方法をもっても達成できなかった表面性状、球形度とその均一性を達成するものである。

【0017】瞬間的加熱処理を行なう装置の概略構成図を図1および図2を用いて説明する。図1に示す如く、

熱風発生装置101にて調製された高温高圧エアー（熱風）は導入管102を経て熱風噴射ノズル106より噴射される。一方、トナー粒子105は定量供給器104から所定量の加圧エアーによって導入管102'を経て搬送され、前記熱風噴射ノズル106の周囲に設けられた試料噴射室107へ送り込まれる。

【0018】試料噴射室107は、図2に示す如く、中空のドーナツ形状をしており、その内壁には複数の試料噴射ノズル103が等間隔に配置されている。試料噴射室107へ送り込まれたトナー粒子は、噴射室107で拡散して均等に分散した状態となり、引き続き送り込まれてくるエアーの圧力によって複数の試料噴射ノズル103から熱風気流中へ噴射される。なお、図2中、4は滞留した粉体を示している。

【0019】この場合、試料噴射ノズル103の噴出流が熱風気流を横切ることがないように試料噴射ノズル103に所要の傾きを設けておくことが好ましい。具体的には、トナー噴出流が熱風気流にある程度沿うように噴射することが好ましく、トナー噴出流と熱風気流の中心領域の流れ方向なす角度が20~40°、好ましくは25~35°が好ましい。40°よりも広いとトナー噴出流が熱風気流を横切るように噴射されることになり、他のノズルから噴射されたトナー粒子と衝突してトナー粒子の凝集が発生し、一方、20°よりも狭いと熱風中に取り込まれないトナー粒子が発生し、トナー粒子の形状が不均一となる。

【0020】また、試料噴射ノズル103は複数本必要であり、少なくとも3本以上、4本以上が好ましい。複数本の試料噴射ノズルを使用することによって熱風気流中へのトナー粒子の均一な分散が可能となり、トナー粒子1つ1つの加熱処理を確実に行うことができる。試料噴射ノズルから噴出された状態としては、噴出時点で広く拡散し、他のトナー粒子と衝突することなく熱風気流全体へ分散されることが望ましい。

【0021】このようにして噴射されたトナー粒子は高温の熱風と瞬間に接触して均質に加熱処理される。ここで瞬間的とは、処理温度並びにトナー粒子の熱風気流中の濃度により異なるが、必要なトナー粒子の改質（加熱処理）が達成され、かつトナー粒子同士の凝集が発生しない時間であり、通常2秒以下、好ましくは1秒以下がよい。この瞬間的時間は、トナー粒子が試料噴射ノズルから噴射され、導入管102'に導入されるまでのトナー粒子の滞留時間として表わされる。この滞留時間が2秒を越えると合一粒子が発生しやすくなる。

【0022】次いで、瞬間加熱されたトナー粒子は直ちに冷却風導入部108から導入される冷風によって冷却され、装置器壁へ付着したり粒子同士凝集したりすることなく導入管102'を経てサイクロン109により捕集され、製品タンク111に貯まる。トナー粒子が捕集された後の搬送エアーはさらにバグフィルター112を

通過して微粉が除去された後、プロア-113を経て大気中へ放出される。なお、サイクロン109には冷却水が流れている冷却ジャケットを設け、トナー粒子の凝集を防止することが好ましい。

【0023】その他、瞬間的加熱処理を行うに重要な条件としては、熱風風量、分散風量、分散濃度、処理温度、冷却風温度、吸引風量、冷却水温度である。

【0024】熱風風量とは、熱風発生装置101により供給される熱風の風量である。この熱風風量は、多くする方が熱処理の均一性、処理能力を向上させる意味で好ましい。

【0025】分散風量とは、加圧エアーによって、導入管102'に送り込まれる風量のことである。その他の条件にもよるが、この分散風量は、押さえて熱処理した方が、トナー粒子の分散状態が向上、安定する為好ましい。

【0026】分散濃度とは、熱処理領域（具体的にはノズル吐出領域）でのトナー粒子の分散濃度をいう。好適な分散濃度はトナー粒子の比重によって異なり、分散濃度を各トナー粒子の比重で割った値が、50~300g/m³、好ましくは50~200g/m³で処理することが好ましい。

【0027】処理温度とは、熱処理領域での温度をいう。熱処理領域では中心から外側に向かって温度勾配が実状存在するが、この温度分布を低減して処理することが好ましい。装置面からは、スタビライザー等により風を安定化層流状態で供給する事が好ましい。分子量分布のシャープなバインダ樹脂、例えば重量平均分子量/数平均分子量が2~20を有するバインダー樹脂を使用してなる非磁性トナーにおいては、バインダー樹脂のガラス転移点+100°C以上~ガラス転移点+300°Cのピーク温度範囲で処理することが好ましい。より好ましくはバインダー樹脂のガラス転移点+120°C以上~ガラス転移点+250°Cのピーク温度範囲で処理する。なお、ピーク温度範囲とはトナーが熱風と接触する領域での最高温度をいう。

【0028】トナー粒子にワックスを添加すると合一粒子が発生しやすくなる。そのため、熱処理前の流動化処理（特に大粒径成分の流動化剤）を多めに設定する。処理時の分散濃度を低めに設定する等のチューニングが形状並びに形状のバラツキを押さえた均一なトナー粒子を得る上で重要となる。この操作は分子量分布の比較的広いタイプのバインダー樹脂を使用しているときや、球形度を高めようとして、処理温度を高めに設定するときにより重要となる。

【0029】冷却風温度とは、冷却風導入部108から導入される冷風の温度である。トナー粒子は瞬間的加熱処理後、トナー粒子の凝集あるいは合一が発生しない温度領域まで瞬時に冷却すべく、冷却風によりガラス転移点以下の雰囲気下に戻すことが好ましい。この為、冷却

風の温度は、25°C以下、好ましくは15°C以下、さらに好ましくは、10°C以下で冷却する。しかしながら、必要以上に温度を下げる条件によっては結露が発生する可能性があり、逆に副作用が生じるので注意が必要である。かかる瞬間的加熱処理では、次に示す装置内の冷却水による冷却と併せて、バインダ樹脂が溶融状態にある時間が非常に短い為、粒子相互および熱処理装置の器壁への粒子付着がなくなる。この結果、連続性生産時の安定性に優れ、製造装置の清掃頻度も極端に少なくでき、また、収率を高く安定的に制御できる。

【0030】吸引風量はプロアーチ113により処理されたトナー粒子をサイクロンに搬送するためのエアーをいう。この吸引風量は、多くする方が、トナー粒子の凝集性を低減させる意味で好ましい。

【0031】冷却水温度とは、サイクロン109、114ならびに導入管102”に設けられている冷却ジャケット内の冷却水の温度をいう。) 冷却水温度は、25°C以下、好ましくは15°C以下、さらに好ましくは10°C以下である。

【0032】球形度(円形度)が高く、かつ、形状のバラツキを小さく抑え、表面平滑性および付着応力を一層容易に制御させる為には、さらに以下の工夫を施すことが好ましい。

【0033】①熱風気流中に供給するトナー粒子量を一定に制御し、脈動等を発生させないこと。このためには：

(i) 図1中115で使用されるテーブルフィーダーおよび振動フィーダー等を複数種組み合わせて使用して、定量供給性を高める。テーブルフィーダーおよび振動フィーダーを使用して、精度の高い定量供給を行うことができれば、微粉碎あるいは分級工程を連結し、そのままオンラインで熱処理工程にトナー粒子を供給することも可能となる；

【0034】(ii) トナー粒子を圧縮空気で供給後、熱風中に供給する前に、トナー粒子を試料供給室107内で再分散させ、均一性を高める。例えば、二次エアーにより再分散させる、バッファ部を設けてトナー粒子の分散状態を均一化する、または同軸二重管ノズル等で再分散させる等の手段を採用する；

【0035】②熱風気流中に噴霧供給した際のトナー粒子の分散濃度を最適化かつ均一に制御すること。このためには：

【0036】(i) 热風気流中の供給は、全周方向から均一に、かつ、高分散状態で投入する。より具体的には分散ノズルから供給する場合には、スタビライザ等を有するノズルを使用し、個々のノズルから分散されるトナー粒子の分散均一性を向上させる；

【0037】(ii) 热風気流中のトナー粒子の分散濃度を均一化する為、ノズル本数は、前記したように少なくとも3本以上、好ましくは、4本以上とできる限り多

くし、かつ、全周方向に対して、対称形で配置する。360度全周領域に設けられたスリット部から均一にトナー粒子を供給してもよい；

【0038】③すべての粒子に対して、均一な熱エネルギーがかかる様、トナー粒子が処理される領域での熱風の温度分布がなき様制御され、かつ、熱風が層流状態に制御されていること。このためには：

【0039】(i) 热風を供給する熱源の温度バラツキを低減すること；

10 (ii) 热風供給前の直管部分をできる限り長くしたりする。または、熱風供給口付近に熱風を安定化させる為のスタビライザを設けることも好ましい。さらに、図1に示した装置構成は、開放系であり、そのため外気と接する方向に熱風が拡散する傾向にある為、熱風の供給口を必要に応じて絞っても良い；

【0040】④トナー粒子が熱処理中に均一分散状態が保持できるだけの流動化処理されていること。このためには：

(i) トナー粒子の分散・流動性を確保する為、トナー粒子の粒径の1/20以下、好ましくは、1/50以下各種有機／無機微粒子を使用することが好ましい。

【0041】無機の微粒子としては、炭化けい素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニアム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タンクスチン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンラクタム等の各種炭化物、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニアム等の各種窒化物、ホウ化ジルコニアム等のホウ化物、酸化物、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化

30 亜鉛、酸化銅、酸化アルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ等の各種酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の各種チタン酸化合物、二硫化モリブデン等の硫化物、フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種金属石鹼、滑石、ベントナイト等の各種非磁性無機微粒子を単独あるいは組み合わせて用いることができる。特にシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛等の無機微粒子においては、

40 シランカップリング剤、チタネット系カップリング剤、シリコーンオイル、シリコーンワニス等の従来から使用されている疎水化処理剤、さらにはフッ素系シランカップリング剤、またはフッ素系シリコーンオイル、さらにアミノ基や第4級アルミニウム塩基を有するカップリング剤、変性シリコーンオイル等の処理剤で公知の方法で表面処理していることが好ましい。

【0042】有機微粒子としては乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒した、スチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコ

ン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の各種有機微粒子を用いることもできる。この有機微粒子はクリーニング助剤としての機能も有する。

【0043】これら流動化剤の添加量は、熱処理前の添加量として、現像剤粒子100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは、0.3～3重量部添加されるが、熱処理前と後述する熱処理後で適宜添加量を調整して使用することが好ましい。

【0044】特に、一次粒子の平均径が20nm以下(BET比表面積が100m²/g以上)の疎水化処理されてなる無機微粒子(特に疎水性シリカ微粒子)が好ましい。

【0045】(i) 分散・流動性を向上させる為の混合処理は、トナー粒子表面に均一かつ強く固定化されない付着した状態で存在することが好ましい；

【0046】⑥トナー粒子表面が熱を受けた時点でもトナー粒子表面に各トナー粒子間のスペーサ効果が保持でき軟化しない粒子がトナー粒子表面に存在させること。このためには；

【0047】(i) 上記④で示した各種有機／無機微粒子と比較して大き目の粒径を有し、かつ、処理温度で軟化しない微粒子を添加することが好ましい。トナー粒子*

$$D/d_50 \geq 0.40 \text{ 但し}$$

(式中、Dはトナーの形状を球と仮定した時のBET比表面積からの換算粒径(μm)；d₅₀は粒径別相対重量分布の50%相対粒径(μm)；ρは真密度(g/cm³)；SはBET比表面積(m²/g)をそれぞれ表す。)、好ましくは、D/d₅₀が0.45以上を満たすトナーであり、かつ平均円形度が0.950以上かつ平均円形度の標準偏差が0.040以下のトナー粒子が得られる。

【0052】より好ましくは、カラートナー(黒トナーを含む)の場合は、平均円形度が0.960以上、平均円形度、標準偏差が0.035以下とする。また、オイルレス定着用トナー平均円形度が0.950以上、かつ平均円形度の標準偏差が0.040以下とする。

【0053】このD/d₅₀は、トナー粒子表面あるいは内部に細孔の存否を示す指標であり、上記値を有するトナーであれば、細孔部を中心にしてトナーが割れたり、凹部に外添剤として加えられる流動化剤であるシリカ等が埋め込まれたり、また凸部が削られて微粉が発生するなどの不都合が生じない。

【0054】BET比表面積は、フローソープ2300型(島津製作所社製)で測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0055】粒径別相対重量分布(d₅₀)は、(コールタマルチサイザ；コールタカウンタ社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならない※50

*表面の本粒子の存在により、熱を受け始めた後においても、トナー粒子表面が完全な樹脂成分のみの表面とはならず、トナー粒子間ににおいてスペーサ効果をもたらし、トナー粒子同士の凝集・合一を防止する；さらには付着応力の低減にも大きく寄与し、トナー凝集を防止する。

【0048】(i) 大径粒子の添加量はトナー粒子100重量部に対して、0.2～5重量部、好ましくは、0.3～3重量部添加される。

【0049】⑥熱処理品の捕収は、熱を発生させないよう制御されてなること。このためには；

(i) 热処理ならびに冷却されてなる粒子は、配管系(特にアール部分)ならびに通常トナー粒子の捕収で使用されているサイクロンで発生する熱を押さえる為、チラーでの冷却をすることが好ましい。

【0050】⑦熱の処理に寄与できる樹脂成分が少なく、また比較的比重の大きい磁性トナーの処理においては、熱処理される空間を円筒状に囲い、実質的に処理される時間を増加させたり、複数回の処理を行うことが好ましい。

20 【0051】上記のような瞬間加熱処理を適宜行うことにより、表面性状が以下の条件式[I]：

$$D = 6 / (\rho \cdot S) \quad [I]$$

※ということを意味しない。

【0056】真密度(ρ)は、空気比較式比重計；ベックマン社製)により測定された値を用いているが、同様の測定原理、方法で測定されるのであれば前記装置で測定されなければならないということを意味しない。

【0057】平均円形度とは次式：

30 【数1】

$$\text{平均円形度} = \frac{\text{粒子の投影面積に等しい円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

により算出される値の平均値であり、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」はフロー式粒子像分析装置(FPIA-1000またはFPIA-2000；東亞医用電子株式会社製)を用いて水分散系で測定を行って得られる値をもって示している。1に近い程、真球に近いことを示している。このよ

40 うに平均円形度は、「粒子の投影面積に等しい円の周囲長」および「粒子投影像の周囲長」から求められるため、当該値はトナー粒子の形状、すなわち粒子表面の凹凸状態を正確に反映する指標となる。また、平均円形度はトナー粒子3000個の平均値として得られる値であるため、本発明における平均円形度の信頼性は極めて高い。なお、本明細書中において、平均円形度は上記装置によって測定されなければならないというわけではなく、原理的に上式に基づいて求めることができる装置であればいかなる装置によって測定されてもよい。

【0058】また、円形度の標準偏差は円形度分布にお

11

ける標準偏差を指し、当該値は上記フロー式粒子像分析装置によって平均円形度と同時に得られる。当該値が小さいほどトナー粒子形状がそろっていることを意味する。

【0059】上記のような瞬間加熱処理を行い、トナー表面性状、トナーの形状の均一性は、トナー形成に用いられる一般的熱可塑性樹脂を使用することができるが、本発明においては、ガラス転移点が50～75℃、軟化点が80～160℃、数平均分子量が1000～3000および重量平均分子量／数平均分子量が2～100である樹脂を用いることが好ましい。

【0060】特に、フルカラートナー（黒トナーを含む）を目的とするときは、ガラス転移点50～75℃、軟化点80～120℃、数平均分子量2000～3000および重量平均分子量／数平均分子量が2～20である樹脂を使用するのがよい。

【0061】また、オイルレス定着用トナーを目的とするときは、ガラス転移点50～75℃、軟化点80～160℃、数平均分子量1000～10000および重量平均分子量／数平均分子量が30～100である樹脂を使用するのがよい。

【0062】トナーバインダ樹脂成分としては、より好ましくは、上記特性を有し、酸価(2～50KOHmg/g)、好ましくは3～30KOHmg/g)のポリエステル系樹脂を使用する。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、カーボンブラックを含む各種顔料や荷電制御剤の分散性を向上させるとともに、十分な帶電量を有するトナーとすることができる。酸価が2KOHmg/gより小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が50KOHmg/gより大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帶電量の安定性が損なわれる。

【0063】本発明において、特にオイルレス定着用トナーとしての定着性を向上させ且つ耐オフセット性を向上させるため、あるいは、透光性を必要とするフルカラートナーにおいて画像の光沢性を制御する為にポリエステル系樹脂として軟化点の異なる2種類のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。オイルレス定着用トナーにおいて、定着性を向上させるために軟化点が95～120℃の第1ポリエステル系樹脂を使用し、耐オフセット性を向上させるために軟化点が130～160℃の第2ポリエステル系樹脂を使用する。この場合に第1ポリエステル樹脂の軟化点が95℃より低くなると耐オフセット性が低下したりドットの再現性が低下し、120℃より高いと定着性向上の効果が不十分となる。また第2ポリエステル系樹脂の軟化点が130℃より低いと耐オフセット性向上の効果が不十分となり、160℃より高くなると定着性が低下する。このような観点からより好ましい第1ポリエステル系樹脂の軟化点は100～115℃で、第2ポリエステル系樹脂の軟化点は135

～155℃である。また第1および第2ポリエステル系樹脂のガラス転移点は50～75℃、好ましくは55～70℃とすること望ましい。これはガラス転移点が低いとトナーの耐熱性が不十分となり、また高すぎると製造時の粉碎性が低下し生産効率が低くなるためである。

【0064】第1ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重締合させて得られたポリエステル樹脂、特に多価アルコール成分としてビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分とし、多価カルボン酸成分としてテレフタル酸、フマル酸、ドデセニルコハク酸、ベンゼントリカルボン酸のみからなる群より選択される少なくとも1種を主成分として用いて得られたポリエステル樹脂が好ましい。

【0065】また、第2ポリエステル系樹脂としては、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応する両反応性モノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびビニル系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られたポリエス20テル系樹脂がワックスの分散性、トナーの強韌性、定着性、耐オフセット性を向上させる観点から好ましい。第2ポリエステル系樹脂中のビニル系樹脂の含有量は5～40重量%、好ましくは10～35重量%とする。これはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとトナーの定着強度が低下し、40重量%を超えると耐オフセット性やトナーの強韌性の低下、負の帯電レベルの低下等が生じ易くなる。また、トナーにワックスを含有させた場合にはビニル系樹脂の含有量が5重量%より低いとポリエチレンワックスの分散性が低下し、40重量%を超えるとポリプロピレンワックスの分散性が低下する傾向がある。

【0066】第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂との重量比は7：3～2：8、好ましくは6：4～3：7とすることが好ましい。第1ポリエステル系樹脂と第2ポリエステル系樹脂とをこのような範囲で使用することにより、トナーとして定着時のつぶれによる広がりが小さくドット再現性に優れており、さらに低温定着性に優れ低速および高速の画像形成装置においても優れた定着性を確保することができる。また、両面画像40形成時(定着機を2度通過時)にも優れたドット再現性を維持することができる。第1ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、低温定着性が不十分となり幅広い定着性を確保できなくなる。また、第2ポリエステル系樹脂の割合が上記範囲より少ない場合は、耐オフセット性が低下するとともに定着時のトナーのつぶれが大きくなりドット再現性が低下する傾向がある。

【0067】透光性が要求されるフルカラーは従来、分子量分布のシャープなシャープメルトタイプの樹脂が使用され、このような樹脂を使用することにより、光沢のあるピクトリアル画像が再現された。しかしながら、近

13

年、通常のオフィスカラー等においては、光沢度を落とした画像が要求されるケースも出てきている。このような要求に対しては、例えば、樹脂の分子量分布を高分子側に広げることにより達成できる。また、その具体的の方策の一つとして分子量の異なる2種以上組み合わせて用いることにより達成でき、最終的に組み合わせてなる樹脂物性が、ガラス転移温度50～75°C、軟化点80～120°C、数平均分子量2500～30000および重量平均分子量/数平均分子量が2～20であれば好適に使用できる。光沢度を落として使用する場合には、重量平均分子量/数平均分子量の値を4以上に設定し、溶融粘度曲線を傾かせることにより、定着温度に対する光沢度制御領域を広げることが可能となる。

【0068】その他、特にフルカラートナーにおいては、エポキシ系樹脂も好適に使用できる。本発明で使用されるエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物などが好適に使用できる。例えば、エポミックR362、R364、R365、R367、R369（以上三井石油化学工業社製）、エポトートYD-011、YD-012、YD-014、YD-904、YD-017（以上東都化成社製）、エピコート1002、1004、1007（以上シエル化学社製）等、市販のものも使用できる。

【0069】なお、本発明において樹脂の軟化点はフローテスター（CFT-500：島津製作所社製）を用い、ダイスの細孔（径1mm、長さ1mm）、加圧20kg/cm²、昇温速度6°C/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計（DSC-200：セイコー電子社製）を用いて、リファレンスをアルミニウムとし、10mgの試料を昇温速度10°C/minの条件で20～120°Cの間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダービークをガラス転移点とした。酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標準化されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。また分子量（数平均分子量、重量平均分子量）はゲルパミエーション浸透クロマトグラフィー（GPC）によりスチレン換算により算出した値を示している。

【0070】以上のようにして熱処理を施したトナー粒子に外添剤を添加し、
 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 壓縮時のかさ密度/真密度(ρ) × 100

で表される値が4.5以上；および $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 壓縮時の付着応力が $6\text{g}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは5.6以下となるように調整する。こうすることにより、トナー同士の凝集を低減することができ、また薄層規制時の状態

14

と同等の $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧縮状態でかさ密度を調整することにより、像担持体上においてトナー薄層をより均一に形成することができ、ストレスの局在化を防止し、耐久時にも均一に帶電でき、トナー薄層ムラを防ぐことができる。上記のような調整は、先の瞬間加熱処理でトナーの形状、形状分布、トナー表面の性状特性とあいまって、外添剤の添加量等の処理条件により達成できる。

【0071】 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ 壓縮時のかさ密度は、粉体層の圧縮・引張特性計測装置（アグロボット：ホソカワミクロン社製）を用い、下記条件下で上下2分割の円筒セル内に一定量の粉体を充填し、上部セルを垂直方向から圧縮し粉体を一定の圧縮応力下で保持した後に、その圧縮された粉体の占める体積から計算された密度（g/cm³）である。

【0072】測定条件：

サンプル量：6g

環境温度：23°C

湿度：50%

セル内径：25mm

20 セル温度：25°C

バネ線径：1.0mm

圧縮速度：0.1mm/sec

圧縮応力： $1\text{Kg}/\text{cm}^2$

圧縮保持時間：60秒

【0073】付着応力は、かさ密度を測定する装置と同じ装置を用い、下記条件下で粉体を $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で保持した後、上部セルを持ち上げ粉体層が破断されたときの最大引張応力g/cm²をいう。

【0074】測定条件：

30 サンプル量：6g

環境温度：23°C

湿度：50%

セル内径：25mm

セル温度：25°C

バネ線径：1.0mm

圧縮速度：0.1mm/sec

圧縮応力： $1\text{Kg}/\text{cm}^2$

圧縮保持時間：60秒

引張速度：0.4mm/sec

40 【0075】なお、上記かさ密度、付着応力は、上記と同様の原理法則によって求められるのであれば、特に上記機種で測定されなければならないということを意味しない。

【0076】外添剤としては、熱処理前に添加するのに使用するものと同様の無機微粒子、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛チタン酸ストロンチウム等あるいは有機微粒子を使用することができ、トナー粒子100重量部に対して、0.1～5重量部、好ましくは0.3～3重量部添加される。これらの微粒子は比較的大径のチタン酸金属塩は疎水化処理をしていなくても

使用できるが、シランカップリング剤等で表面疎水化処理されていることが好ましい。

【0077】特に、本発明において、BET比表面積が、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の疎水化されたシャープな粒径分布を持つ第1の無機微粒子と、この無機微粒子よりも大き目で疎水化された第2の無機微粒子を添加することが好ましい。そうすることにより、付着応力、かさ密度を調整しやすい。このように大小両微粒子を添加する場合は、添加する流動化剤の内、大粒径粒子の添加量はトナー粒子100重量部に対して0.2~5重量部、好ましくは0.3~3重量部添加するようにする。

【0078】以上のようにして得られるトナーは、現像装置がトナー規制ブレードと現像スリーブとの圧接部を通過させることによりトナーの帯電が行われる1成分現像方式を採用していても、またはキャリアとの摩擦によりトナーの帯電が行われる2成分現像方式を採用しても有効に使用され得る。一般に、トナー粒子にかかるストレスは2成分現像方式より1成分現像方式の方が大きいため、1成分現像方式で使用されるトナーは、2成分現像方式で使用されるトナー以上に耐ストレス性が要求される。また、現像の方法は接触現像、非接触現像いずれの場合にも好適に使用できる。

【0079】本発明のトナーは、近年要求の高い、高画質、低消費（色材高充填型）、省エネルギー一定着方式に適した低軟化点のパインダ樹脂を主成分とし、色材部数を高充填した小粒径トナーにおいても、トナー担持体（キャリア、現像スリーブ、現像ローラー等）、感光体、転写部材に対する付着性が適正化され移動性に優れる。さらに、流動性に優れ、帶電の均一性が向上され、長期に渡って安定した耐久特性を有する。

【0080】図3において、フルカラー画像形成装置は、概略、矢印a方向に回転駆動される感光体ドラム10と、レーザ走査光学系20と、フルカラー現像装置30と、矢印b方向に回転駆動される無端状の中間転写ベルト40と、給紙部60とで構成されている。感光体ドラム10の周囲には、さらに、感光体ドラム10の表面を所定の電位に帯電させる帶電ブラシ11、および感光体ドラム10上に残留したトナーを除去するクリーナーブレード12aを備えたクリーナー12が設置されている。本実施例では、球形トナーにおいてのクリーニング性能の信頼性を確保する為、ブラシクリーニング方式によるクリーナーに変更して実験を行った。

【0081】レーザ走査光学系20はレーザダイオード、ポリゴンミラー、fθ光学素子を内蔵した周知のもので、その制御部にはC（シアン）、M（マゼンタ）、Y（イエロー）、Bk（ブラック）ごとの印字データがホストコンピュータから転送される。レーザ走査光学系20は各色ごとの印字データを順次レーザビームとして出力し、感光体ドラム10上を走査露光する。これにより、感光体ドラム10上に各色ごとの静電潜像が順次形

成される。

【0082】フルカラー現像装置30はY、M、C、Bkの非磁性トナーからなる一成分系トナーを収容した4つの色別現像装置31Y、31M、31C、31Bkを一体化したもので、支軸81を支点として時計回り方向に回転可能である。各現像装置は現像スリーブ32、トナー規制ブレード34を備えている。現像スリーブ32の回転により搬送されるトナーは、ブレード34と現像スリーブ32との圧接部（間隙）を通過させることにより帯電される。

【0083】イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーおよびブラックトナー、それぞれを収容させる現像装置の設置位置については、当該フルカラー画像形成装置が文字等の線図画像の複写を目的としたものか、あるいは写真画等のような各色の濃淡のある画像の複写を目的としたものかによって異なるが、例えば、文字等の線図画像の複写を目的とする場合には、ブラックトナーとして光沢性（艶性）を有しないものを使用するとき、当該ブラックトナー層がフルカラー複写画像上において最上位に形成されると違和感が生じるため、フルカラー複写画像上、最上位にブラックトナー層が形成されないようブラックトナーを現像装置に装填させることが好ましい。この場合において、最も好ましくは、ブラックトナーは複写画像上において当該ブラックトナー層が最下位に形成されるべく、1次転写時においては中間転写体上にブラックトナー層が最上位に形成されるよう装填される。このとき、イエロートナー、マゼンタトナーおよびシアントナー（カラートナー）には、1次転写におけるそれぞれの層の形成順序が1~3番目のいずれかになるように任意に現像装置に装填されればよい。

【0084】中間転写ベルト40は支持ローラ41、42およびテンションローラ43、44に無端状に張り渡され感光体ドラム10と同期して矢印b方向に回転駆動される。中間転写ベルト40の側部には図示しない突起が設けられ、この突起をマイクロスイッチ45が検出することにより、露光、現像、転写等の作像処理が制御される。中間転写ベルト40は回転自在な1次転写ローラ46に押圧されて感光体ドラム10に接触している。この接触部が1次転写部T₁である。また、中間転写ベルト40は支持ローラ42に支持された部分で回転自在な2次転写ローラ47が接触している。この接触部が2次転写部T₂である。

【0085】さらに、前記現像装置30と中間転写ベルト40の間のスペースにはクリーナー50が設置されている。クリーナー50は中間転写ベルト40上の残留トナーを除去するためのブレード51を有している。このブレード51及び前記2次転写ローラ47は中間転写ベルト40に対して接離可能である。

【0086】給紙部60は、画像形成装置本体1の正面側に開放可能な給紙トレイ61と、給紙ローラ62と、

タイミングローラ63とから構成されている。記録シートSは給紙トレイ61上に積載され、給紙ローラ62の回転によって1枚ずつ図中右方へ給紙され、タイミングローラ63で中間転写ベルト40上に形成された画像と同期をとて2次転写部へ送り出される。記録シートの水平搬送路65は前記給紙部を含んでエアーサクションベルト66等で構成され、定着器70からは搬送ローラ72、73、74を備えた垂直搬送路71が設けられている。記録シートSはこの垂直搬送路71から画像形成装置本体1の上面へ排出される。

【0087】ここで、上記フルカラー画像形成装置のプリント動作について説明する。プリント動作が開始されると、感光体ドラム10および中間転写ベルト40が同じ周速度で回転駆動され、感光体ドラム10は帯電ブラシ11によって所定の電位に帯電される。

【0088】続いてレーザ走査光学系20によってシアノ画像の露光が行われ、感光体ドラム10上にシアノ画像の静電潜像が形成される。この静電潜像は直ちに現像装置31Cで現像されると共に、トナー画像は1次転写部で中間転写ベルト40上に転写される。1次転写終了直後に現像装置31Mが現像部Dへ切り換えられ、統一マゼンタ画像の露光、現像、1次転写が行われる。さらに、現像装置31Yへの切換え、イエロー画像の露光、現像、1次転写が行われる。さらに、現像装置31Bkへの切換え、ブラック画像の露光、現像、1次転写が行われ、1次転写ごとに中間転写ベルト40上にはトナー画像が重ねられていく。

【0089】最終の1次転写が終了すると、記録シートSが2次転写部へ送り込まれ、中間転写ベルト40上に形成されたフルカラートナー画像が記録シートS上に転写される。この2次転写が終了すると、記録シートSはベルト型接触加熱定着器70へ搬送され、フルカラートナー画像が記録シートS上に定着されてプリンタ本体1の上面に排出される。

【0090】以下、さらに実施例を用いて説明する。

【0091】

【樹脂の製造例】

(ポリエステル樹脂A)

アルコール成分	: PO	4. 0
	EO	6. 0
酸成分	: TPA	9. 0

なお、POは、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをEOは、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、TPAはテレフタル酸を表す。

【0092】温度計、ステンレス製搅拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取り付けたガス製4つ口フラスコに、上記に示すモル比でアルコール成分および

酸成分を重合開始剤(ジブチル錫オキシド)とともに入れた。これをマントルヒーター中において窒素気流下にて、搅拌加熱しながら加熱することにより反応させた。そして、この反応の進行は、酸価を測定することにより追跡した。所定の酸価に達した時点でそれぞれ反応を終了させて室温まで冷却し、ポリエステル樹脂を得た。得られた各ポリエステル樹脂1mm以下に粗碎したもの以下のトナーの製造で用いた。ここで得られたポリエステル樹脂の物性は、数平均分子量(Mn): 3300、

10 重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn): 4. 2、ガラス転移点(Tg): 68. 5°C、軟化点(Tm): 110. 3°C、酸価: 3. 3 KOHmg/g、および水酸価: 28. 1 KOHmg/gを有する。

【0093】上記各種物性は以下の用にして測定した。

・樹脂のガラス転移点Tgの測定

示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10°C/minの条件で20~120°Cの間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点とした。

【0094】・樹脂の軟化点Tmの測定

フローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6°C/minの条件下で1cm³の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。

【0095】・分子量の測定

分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィ(807-1T型;日本分光工業社製)を使用し、キャリア溶媒としてテトラヒドロフランを使用して、ポリスチレン換算により分子量を求めた。

【0096】・酸価

酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0. 1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10の水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。

【0097】・水酸価

40 水酸価は、秤量された試料を無水酢酸で処理し、得られたアセチル化合物を加水分解し、遊離する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmgで表した。

【0098】(ポリエステル樹脂BおよびCの製造例)ポリエステル樹脂Aの製造例において、表1のモル比でアルコール成分および酸成分に変更する以外は同様にして樹脂B、Cを得た。

【0099】

【表1】

19

20

ポリエステル樹脂	アルコール成分			酸成分			Mn	Mw/Mn	Tg (°C)	Tm (°C)	酸価 (KOHmg/g)	水酸価 (KOHmg/g)
	P O	E O	G L	F A	TPA	TMA						
A	4.0	6.0	-	-	9.0	-	3300	4.2	68.5	110.3	3.3	28.1
B	5.0	5.0	-	50.0	4.0	-	3800	3.0	68.3	102.8	3.8	28.7
C	3.0	7.0	-	-	7.0	2.0	2800	2.8	59.5	101.8	1.3	60.4

【0100】

【実施例】顔料マスター バッチの製造

以下フルカラートナーの製造に使用する顔料は、それぞれ、実施例で使用する熱可塑性樹脂と C. I. Pigment Red 184 (大日本インキ化学工業社製) を重量比で 7 : 3 の割合で加圧ニーダーに仕込み、120°C で 1 時間混練した。冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、顔料含有率 30 wt % のマゼンタ顔料マスター バッチを得た。

トナーの製造例

【0101】[フルカラートナー]

製造例 M-1～M-2

樹脂製造例で得られたポリエステル樹脂 A 90.7 重量部に対して、マゼンタのマスター バッチ 13.3 重量部と荷電制御剤としてサリチル酸の亜鉛錯体 (E-84 : オリエント化学工業社製) 2.0 重量部、酸化型低分子量ポリプロピレン (100 TS : 三洋化成社製；軟化点 140°C、酸価 3.5) 2.0 重量部をヘンシェルミキサーで十分混合した後、2 軸押し出し混練機 (PCM-30 ; 池貝鉄工社製) の排出部を取り外したものを使用して、溶融混練した後冷却した。得られた混練物を冷却プレスローラーで 2 mm 厚に圧延し、冷却ベルトで冷却した後、フェザーミルで粗粉碎した。その後、機械式粉碎機 (KTM : 川崎重工業社製) で平均粒径 1.0 ～ 1.2 μm まで粉碎し、さらに、ジェット粉碎機 (IDS : 日本ニューマチック工業社製) で平均粒径 6.8 μm まで粉碎粗分級した後、微粉分級をローター型分級機 (ティーブレックス型分級機タイプ : 100 ATP : ホソカワミクロン社製) を使用して体積平均粒径 (Dv) 7.1 μm、体積平均粒径の 2 倍 (2D) 以上の重量% が、0.1%、かつ体積平均粒径の 1/3 (D/3) 以下の個数% が、3.2% のマゼンタトナー粒子 (M-1) を得た。また、本トナー粒子 (M-1) の平均円形度は、0.943、円形度の標準偏差が、0.039 であった。

【0102】このトナー粒子 (M-1) 100 重量部に対して、疎水性シリカ (TS-500 : キヤボジル社製) 0.5 重量部と、疎水性シリカ (AEROSIL 90G ; 日本エアロジル社製) のヘキサメチレンジシラザン処理品； BET 表面積 6.5 m²/g、pH 6.0、疎水比度 96% 以上) 1.0 重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで (周速 40 m/sec、60 秒間) 混合 * 50

* 合成した後、図 1 に示す装置により、以下の条件で熱による表面改質を行ない、イエロートナー粒子 (M-2) を得た。

【0103】(表面改質処理の条件)

現像剤供給部： テーブルフィーダー + 振動フィーダー 分散ノズル： 4 本 (全周に対して、各 90 度の対称配置)

噴出角度： 30 度

熱風風量： 800 L/min

分散風量： 55 L/min

吸引風量： -1200 L/min

20 分散濃度： 100 g/m³

処理温度： 250°C

滞留時間： 0.5 秒

冷却風温度： 15°C

冷却水温度： 10°C

【0104】以上のようにして熱処理を施したトナー粒子 M-2 は、後の使用に際しては、疎水性シリカ R 974 (日本エアロジル社製) 0.5 重量部およびチタン酸ストロンチウム粒子 0.5 重量部を添加して後処理を施し、後の使用に供した。他のトナー粒子についても特に断らない限りこの後処理を施している。

【0105】製造例 M-3～M-5

トナーの製造例 M-2において、熱処理の温度条件を 150、200°C、300°C に変更する以外は同様の方法・組成により、マゼンタトナー粒子 (M-3～M-5) を得た。

【0106】製造例 M-6

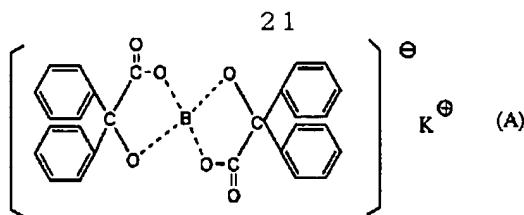
トナーの製造例 M-2において、ポリエステル樹脂 B と樹脂 C を 20 : 80 の割合でブレンドしたものに変更する以外は同様の組成方法により、トナー粒子 M-6 を得た。

【0107】製造例 マゼンタトナー粒子 M-6～M-8 の製造は欠番とする。

【0108】製造例 M-9

樹脂 A 89.5 重量部に対し、マゼンタの顔料マスター バッチ 1.5 重量部並びに化合物

【化1】



で示されるホウ素化合物1重量部およびトルエン400重量部を超音波ホモジナイザー（出力400μA）を用いて30分間混合して溶解・分散させることにより着色樹脂溶液を調整した。

【0109】一方、分散安定剤として4重量%の水酸化リん酸カルシウムを含有する水溶液1000重量部にラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬社製）0.1重量部を溶解させることにより水性分散液を調整した。上記水性分散液100重量部をTKオートホモミクサー（特殊機化工業社製）により、4200 rpmで攪拌している中に上記着色樹脂溶液50重量部を滴下し、着色樹脂溶液の液滴を水性分散液中に懸濁させた。この懸濁液を60°C、100mM Hgの条件下で5時間放置することにより、液滴からトルエンを除去し、着色樹脂粒子を析出させた。次いで濃硫酸により、水酸化リん酸カルシウムを溶解した後、沪過と水洗を繰り返し行った。この後、スラリー乾燥装置（ディスペーカート：日清エンジニアリング社製）により、75°Cで着色剤粒子の乾燥を行い、マゼンタトナー（M-9）を得た。

【0110】製造例 M-10

トナー粒子（M-1）100重量部に対して、疎水性シリカ（RX200；日本エアロジル社製；BET比表面積140 m²/g, pH 7.0）1.0重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで（周速40 m/sec、180秒間）混合処理した後、図1に示す構成を有する瞬間加熱装置により、以下の条件で熱による表面改質を行い、マゼンタトナー粒子（M-10）を得た。

【0111】（表面改質処理の条件）

現像剤供給部：テーブルフィーダー

分散ノズル：2本（全周に対して、対称形配置）
噴出角度：45度
熱風風量：620 L/min
分散風量：68 L/min
吸引風量：-900 L/min
分散濃度：150 g/m³
処理温度：250°C
滞留時間：0.5秒
冷却風温度：30°C
冷却水温度：20°C

【0112】製造例 M-11～M-13

トナーの製造例M-10において、熱処理の温度条件を150、200°C、300°Cに変更する以外は同様の方法・組成により、マゼンタトナー粒子（M-11～M-13）を得た。

22

【0113】製造例 M-14

トナーの製造例M-2において、前処理条件に、疎水性シリカTS-500を0.5重量部、疎水性シリカAEROSIL 90Gを0.5重量部使用する以外はM-2の製法と同様にしてトナー粒子M-14を得た。

【0114】製造例 M-15

トナーの製造例M-14において、後処理に、疎水性シリカTS-500を0.5重量部、チタン酸ストロンチウム粒子を0.5重量部使用する以外はM-14の製法と同様にしてトナー粒子M-15を得た。

【0115】製造例 M-16

トナーの製造例M-2において、熱処理温度を180°Cとする以外はM-2の製法と同様にしてトナー粒子M-16を得た。

【0116】以上のようにして得られたトナーについて

前処理条件、熱処理条件、処理温度、後処理条件、平均円形度、円形度標準偏差（SD）、トナーボディ積平均粒径（D_t）（μm）、ボディ積平均粒径の2倍以上の粒子の含有割合（>2D（wt%））、ボディ積平均粒径の1/3以下の粒子の含有割合（<1/3 D_p（wt%））、トナー表面形状（D/d₅₀）、比表面積（S）、真密度、かさ密度/真密度、付着応力を表2および表3にまとめた。

【0117】なお平均粒径、その分布については、コールタマルチサイザーアイ（コールタカウンタ社製）を用い、アパチャーチューブ径50 μmで測定した。キャリアの粒径はコールタマルチサイザーアイ（コールタカウンタ社製）を用い、アパチャーチューブ径150 μmで測定した。

【0118】平均円形度、SD値については、フロー式粒子像分析装置（FPIA-2000：東亜医用電子社製）を用いて水分散系で測定した。

【0119】D/d₅₀を計算するに必要なBET比表面積（S）は、フローソープ2300型（島津製作所社製）を用いて測定した。また粒径別相対重量分布はコールタマルチサイザーアイ（コールタカウンタ社製）を用いて測定した。

【0120】真密度は空気比較式比重計（ベックマン社製）を用いて測定した。

【0121】かさ密度および付着応力はアグロボット（ホソカワミクロン社製）を用いて測定した。

【0122】

【表2】

23

24

【0123】

【表3】

非磁性ナ一物性表										D/d50 加え密度 付着能力				
トナー	前処理 TS500/#90 HMDS	熱 處理 条件	熱 處理 温度 R974/チタニ	後処理		円形度		D/t μm	>2D 重量% 個数%	<1/3D 比表面積 密度	D/d50 加え密度 付着能力 /密度			
				平均 円形度	標準偏差 S D	平均 円形度	標準偏差 S D							
M-1	—	—	—	0.5/0.5	0.943	0.039	7.1	0.1	3.2	2.11	1.1	0.36	37.8	14.3
M-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.026	7.1	0.1	2.8	1.42	1.1	0.54	46.6	5.1
M-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.945	0.037	7.1	0.1	3.1	1.97	1.1	0.39	43.2	7.5
M-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.961	0.034	7.1	0.1	2.9	1.46	1.1	0.52	45.7	5.4
M-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.990	0.018	7.2	0.1	2.7	1.32	1.1	0.57	48.9	5.0
M-6	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.980	0.028	7.2	0.1	2.6	1.45	1.1	0.53	46.4	5.3
M-9	—	—	—	0.5/0.5	0.980	0.034	7.2	0.3	4.1	2.15	1.1	0.35	46.5	7.3
M-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.977	0.039	7.8	0.7	2.8	1.37	1.1	0.51	45.0	8.0
M-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.22	1.1	0.35	41.0	11.8
M-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.66	1.1	0.45	43.8	10.2
M-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.21	1.1	0.54	44.3	7.8
M-14	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.41	1.1	0.54	46.5	5.6
M-15	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.69	1.1	0.45	46.8	5.6
M-16	0.5/1.0	1	180	0.5/0.5	0.956	0.035	7.1	0.1	2.9	1.64	1.1	0.47	45.4	5.4

10

20

30

40

トナー	前処理 TS500/#90 HMDS	熱 処理 温度	熱 処理 装置 条件	後処理 R074/チタント	円形度 標準偏差 S D		D t	>2D 重量 %	<1/3D 個数 %	比表面積	比重	D/d50	かさ 比重	付着芯力 /比重
					μ m									
実施例 1 M-2	0.5/1.0	1	250	0.5/0.5	0.981	0.026	7.1	0.1	2.8	1.42	1.1	0.54	46.6	5.1
実施例 2 M-4	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.961	0.034	7.1	0.1	2.9	1.46	1.1	0.52	45.7	5.4
実施例 3 M-5	0.5/1.0	1	300	0.5/0.5	0.990	0.018	7.2	0.1	2.7	1.32	1.1	0.57	48.9	5.0
実施例 4 M-14	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.41	1.1	0.54	46.5	5.6
実施例 5 M-15	0.5/0.5	1	250	0.5/0.5	0.980	0.027	7.1	0.1	2.7	1.69	1.1	0.45	46.8	5.6
実施例 6 M-16	0.5/1.0	1	180	0.5/0.5	0.956	0.035	7.1	0.1	2.9	1.64	1.1	0.47	45.4	5.4
実施例 7 M-6	0.5/1.0	1	200	0.5/0.5	0.98	0.028	7.2	0.1	2.6	1.45	1.1	0.53	46.4	5.3
比較例 1 M-1	—	—	0.5/0.5	0.943	0.039	7.1	0.1	3.2	2.11	1.1	0.36	37.8	14.3	
比較例 2 M-3	0.5/1.0	1	150	0.5/0.5	0.945	0.037	7.1	0.1	3.1	1.97	1.1	0.39	43.2	7.5
比較例 3 M-9			0.5/0.5	0.980	0.034	7.2	0.3	4.1	2.15	1.1	0.35	46.5	7.3	
比較例 4 M-10	RX200=1.0	2	250	0.5/0.5	0.977	0.039	7.8	0.7	2.8	1.37	1.1	0.51	45.0	8.0
比較例 5 M-11	RX200=1.0	2	150	0.5/0.5	0.943	0.038	7.1	0.2	3.2	2.22	1.1	0.35	41.0	11.8
比較例 6 M-12	RX200=1.0	2	200	0.5/0.5	0.957	0.037	7.4	0.4	3.1	1.65	1.1	0.45	43.8	10.2
比較例 7 M-13	RX200=1.0	2	300	0.5/0.5	0.972	0.046	8.4	1.6	2.8	1.21	1.1	0.54	44.3	7.8

【0124】以上のようにして得られたマゼンタトナーを、図3の構成を有するプリンターカラーページプロ(Color Page Pro TM PS; ミノルタ社製)システム速度140mm/secに増速した改造機を使用して、追随性、カブリおよび規制不良について評価した。

【0125】(カブリ)マゼンタトナーを現像器にセッ*50

* トし、HH環境(30°C、85%)下、C/W比5%で10枚印字した後(初期)、白現像(白紙モード)で1枚通紙を行い、その通紙途中で止める。止めた後、現像器をプリンターから取り出し、感光体カブリを観察し、以下のようにランク付けした。またNN環境(23°C、50%)下に、5000(5K)枚印字後、同様に評価した。

【0126】

- ：カブリがほとんど発生していない；
 △：若干カブリは発生したが実用上問題なし；
 ×：カブリ発生。
- 【0127】（規制不良）マゼンタトナーを現像器に装填し、C/W比5%画像をHH環境（30°C、85%）下に、10枚印字し、スリーブ上のトナー薄層を目視により観察して以下のようにランク付けした。なお、ブレードに固着が起こるとスリーブ上のトナー薄層にスジが発生する。また、NN環境（23°C、50%）下に5000（5K）枚印字し、同様に観察してランク付けした。
 ○：スジは発生していなかった；
 △：スジがわずかに発生していたものの、実用上問題はなかった；

* ×：スジが顕著に発生していた。

- 【0128】（追隨性）マゼンタトナーを現像器に装填し、C/W比30%画像をHH環境（30°C、85%）下に10枚印字後、C/W比100%画像を印字し、濃層ムラを評価し、以下のようにランク付けした。またNN環境（23°C、50%）下に1000枚および5000枚印字し、同様に評価した。なお、トナー薄層ムラが生じると、画像上で濃度ムラが生じる。
 ○：濃度ムラは発生していなかった。
 △：濃度ムラがわずかに発生していたものの、実用上問題なかった。
 ×：濃度ムラが発生しており、実用上問題がある。
- 【0129】以上の結果を表4にまとめた。

【表4】

*

トナー	初期	追隨性 HH			カブリ		規制不良	
					HH	NN	HH	NN
		1K	5K	初期	耐久後	初期	耐久後	
実施例1	M-2	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	M-4	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	M-5	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	M-14	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	M-15	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	M-16	○	○	△	○	△	○	○
実施例7	M-6	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	M-1	○	×	×	○	×	○	×
比較例2	M-3	○	×	×	○	×	○	×
比較例3	M-9	○	○	×	○	×	○	×
比較例4	M-10	—	—	—	△	—	×	—
比較例5	M-11	×	×	×	×	×	○	×
比較例6	M-12	—	—	—	△	—	×	—
比較例7	M-13	—	—	—	×	—	×	—

比較例4, 6, 7は規制不良発生したため耐久は途中で中止した

比較例1, 2, 3, 5は耐久によりスリーブフィルミング発生→カブリ

【0130】

【発明の効果】本発明は、混練-粉碎法で得られたトナーは表面に有する細孔が低減され、平滑性に優れた表面性状を有する。このことにより濃層ムラ、カブリ、規制不良が発生せず、帶電の均一性ならびに画像性能に優れ、長期にわたって安定した画像性能を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】瞬間的加熱処理を行なうための装置の概略構成図。

【図2】図1の装置における試料噴射室の概略水平断面図。

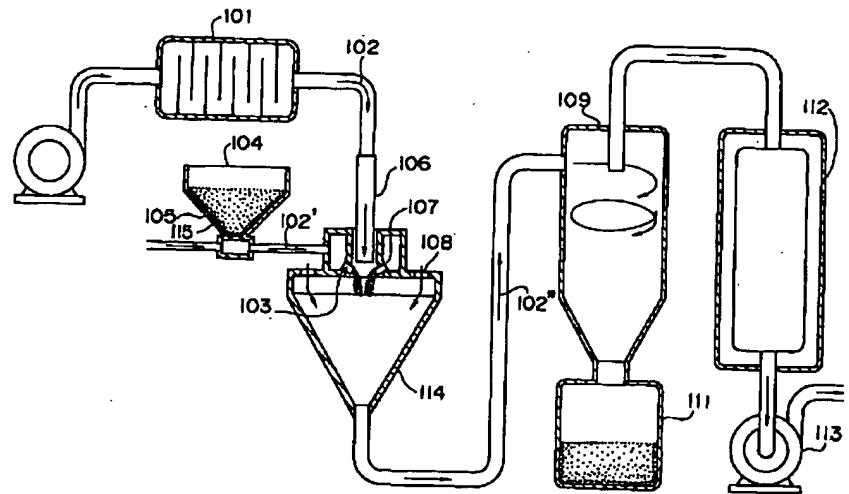
【図3】一成分フルカラー画像形成装置の概略構成図。

※【符号の説明】

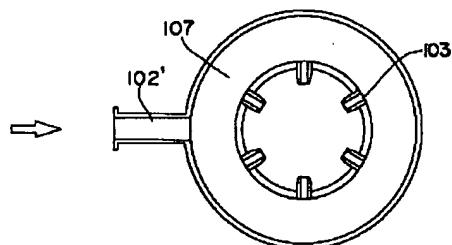
- 101：熱風発生装置
 102、102'、102"：導入管
 103：試料噴射ノズル
 40 104：滞留した粉体
 105：トナー粒子
 106：熱風噴射ノズル
 107：噴射室
 108：冷却風導入部
 109：サイクロン
 111：製品タンク
 112：バグフィルター
 113：プロアー

※

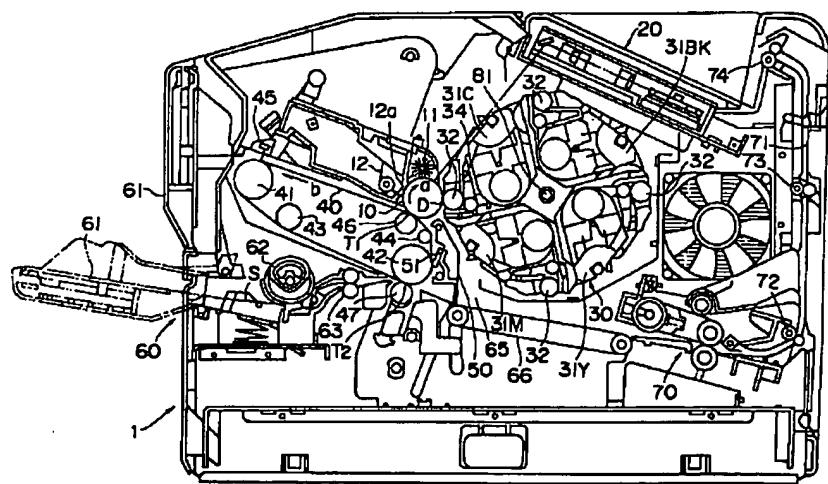
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 安野 政裕
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 筒井 主税
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 福田 洋幸
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内